

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/056857 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C22C 38/18**,  
C23C 4/08

**WIEGHARDT, Kai** [DE/DE]; Generalstr. 23, 44795  
Bochum (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013661

(74) **Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München  
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Dezember 2004 (01.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
03028577.9 11. Dezember 2003 (11.12.2003) EP

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

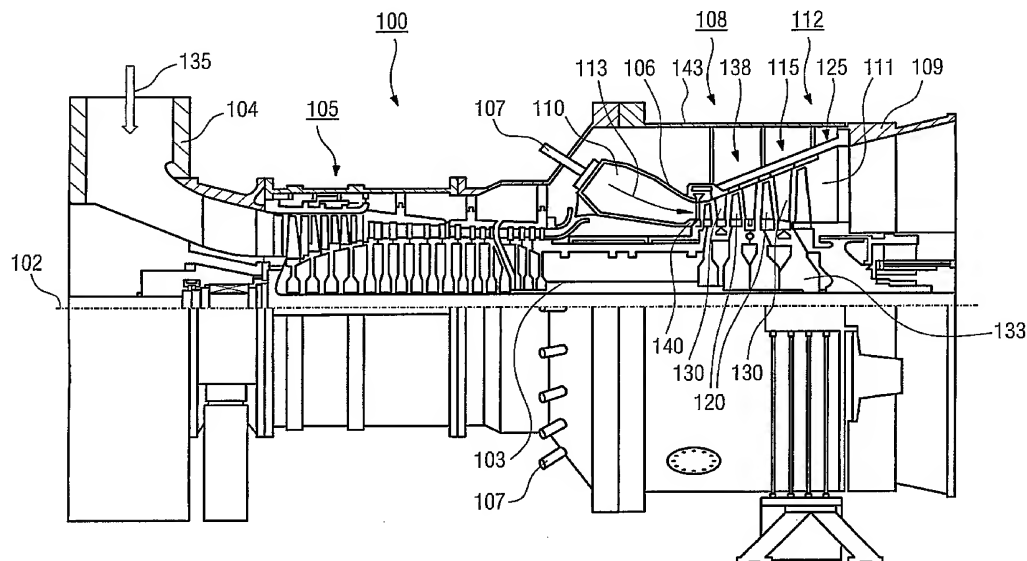
(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **SCHMITZ, Fried-  
helm** [DE/DE]; Elisabethstr. 39, 46537 Dinslaken (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METAL PROTECTIVE COATING

(54) **Bezeichnung:** METALLISCHE SCHUTZSCHICHT



(57) **Abstract:** The invention relates to a metal protective coating which protects against corrosion and oxidation, in particular for components (110, 120, 130) in turbines (100), said components being used at high temperatures. The advantageous composition is as follows: 11.5 20.0 wt % chrome, 0.3 1.5 wt % silicon, 0.0 1.0 wt % aluminium, 0.0 - 0.7 wt % yttrium and/or at least one metal from the group comprising Sc and rare earth elements, and the remainder being iron and production-related impurities.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/056857 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine metallische Schutzschicht gegen Korrosion und Oxidation insbesondere für Bauteile (110, 120, 130) für Hochtemperaturanwendungen bei Turbinen (100). Die vorteilhafte Zusammensetzung ist wie folgt: 11,5 bis 20,0 wt% Chrom, 0,3 bis 1,5 wt% Silizium, 0,0 bis 1,0 wt% Aluminium, 0,0 bis 0,7 wt% Yttrium und/oder zumindest ein Metall aus der Gruppe umfassend Sc und die Elemente der seltenen Erden sowie Rest Eisen + herstellungsbedingte Verunreinigungen.

## Metallische Schutzschicht

Die Erfindung betrifft eine metallische Schutzschicht nach  
5 Anspruch 1 und ein Schichtsystem nach Anspruch 3.

Metallische Schutzschichten zum Schutz eines Bauteils,  
insbesondere eines Bauteils, das aus einer Superlegierung auf  
Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasis besteht, gegen Korrosion und  
10 Oxidation insbesondere bei hohen Temperaturen, wobei das  
Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Dampf- oder  
Gasturbine, bei einer hohen Temperatur mit einem Rauchgas  
oder dergleichen zu beaufschlagen ist, sind allgemein  
bekannt.

15 Die meisten dieser Schutzschichten sind unter dem Sammelnamen  
MCrAlX bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus  
der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und wei-  
tere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und X=Yttrium,  
wobei letzteres auch ganz oder teilweise durch ein diesem  
20 äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium und  
die Elemente der seltenen Erden ersetzt sein kann.

Typische Beschichtungen dieser Art sind aus den US-Patenten  
4,005,989 und 4,034,142 bekannt. Aus dem letztgenannten Pa-  
25 tent ist außerdem bekannt, dass ein zusätzlicher Anteil an  
Silizium die Eigenschaften von Schutzschichten des oben ge-  
nannten Typs weiter verbessern kann.

Aus der EP-A 0 194 392 sind weiterhin zahlreiche spezielle  
30 Zusammensetzungen für Schutzschichten mit Beimischungen wei-  
terer Elemente für verschiedene Anwendungszwecke bekannt. Da-  
bei ist auch das Element Rhenium mit Beimischungen bis 10 %  
Gewichtsanteil neben vielen anderen wahlweise beifügbaren  
Elementen erwähnt. Wegen wenig spezifizierter weiterer  
35 Bereiche für mögliche Beimischungen ist jedoch keine der  
angegebenen Schutzschichten für besondere Bedingungen  
qualifiziert, wie sie beispielsweise an Laufschaufeln und

Leitschaufeln von Dampf- oder Gasturbinen mit hohen Eintrittstemperaturen, die über längere Zeiträume betrieben werden müssen, auftreten.

- 5 Schutzschichten, die Rhenium enthalten, sind auch aus dem US-Patent 5,154,885, der EP-A 0 412 397, der DE 694 01 260 T2 und der WO 91/02108 A1 bekannt. Die aus diesen Dokumenten insgesamt entnehmbare Offenbarung ist vorliegender Offenbarung in vollem Umfang zuzurechnen.

10

Ausführungen zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein thermisch hoch zu belastendes Bauteil einer Gasturbine sind der EP 0 253 754 91 zu entnehmen.

- 15 Die Bemühung um die Steigerung der Eintrittstemperaturen sowohl bei stationären Dampf- und Gasturbinen als auch bei Flugtriebwerken hat auf dem Fachgebiet der Gasturbinen eine große Bedeutung, da die Eintrittstemperaturen wichtige Bestimmungsgrößen für die mit Gasturbinen erzielbaren thermodynamischen Wirkungsgrade sind. Durch den Einsatz speziell entwickelter Legierungen als Grundwerkstoffe für thermisch hoch zu belastende Bauteile wie Leit- und Laufschaufeln, insbesondere durch den Einsatz einkristalliner Superlegierungen, sind Eintrittstemperaturen von deutlich über 1000°  
20 C möglich. Inzwischen erlaubt der Stand der Technik Eintrittstemperaturen von 950° C und mehr bei stationären Gasturbinen sowie 1100° C und mehr in Gasturbinen von Flugtriebwerken.

- 25  
30 Beispiele zum Aufbau einer Turbinenschaufel mit einem einkristallinen Substrat, die ihrerseits komplex aufgebaut sein kann, gehen hervor aus der WO 91/01433 A1.

- 35 Während die physikalische Belastbarkeit der inzwischen entwickelten Grundwerkstoffe für die hoch belasteten Bauteile im Hinblick auf mögliche weitere Steigerungen der Eintrittstemperaturen weitgehend unproblematisch ist, muss zur Erzielung

einer hinreichenden Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion auf Schutzschichten zurückgegriffen werden. Neben der hinreichenden chemischen Beständigkeit einer Schutzschicht unter den Angriffen, die von Rauchgasen bei Temperaturen in der Größenordnung von 1000° C zu erwarten sind, muss eine Schutzschicht auch genügend gute mechanische Eigenschaften, nicht zuletzt im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff, haben. Insbesondere muss die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventuellen Verformungen des Grundwerkstoffes folgen zu können und nicht zu reißen, da auf diese Weise Angriffspunkte für Oxidation und Korrosion geschaffen würden. Hierbei kommt typischerweise das Problem auf, dass eine Erhöhung der Anteile von Elementen wie Aluminium und Chrom, die die Beständigkeit einer Schutzschicht gegen Oxidation und Korrosion verbessern können, zu einer Verschlechterung der Duktilität der Schutzschicht führt, so dass mit einem mechanischen Versagen, insbesondere der Bildung von Rissen, bei einer in einer Gasturbine üblicherweise auftretenden mechanischen Belastung zu rechnen ist. Beispiele für die Verringerung der Duktilität der Schutzschicht durch die Elemente Chrom und Aluminium sind im Stand der Technik bekannt.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Schutzschicht und ein Schichtsystem anzugeben, die eine gute Hochtemperaturbeständigkeit in Korrosion und Oxidation aufweist, eine gute Langzeitstabilität aufweisen und die außerdem einer mechanischen Beanspruchung, die insbesondere in einer Dampf- oder Gasturbine bei einer hohen Temperatur zu erwarten ist, besonders gut angepasst sind.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird eine Schutzschicht und ein Schichtsystem umfassend diese Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur angegeben, welche im Wesentlichen aus folgenden

Elementen zusammengesetzt ist (Angabe der Anteile in Gewichtsprozent):

11,5 bis 20,0 wt% Chrom,

0,3 bis 1,5 wt% Silizium,

5 0,0 bis 1,0 wt% Aluminium,

0,0 bis 0,7 wt% Yttrium und/oder zumindest ein Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

10

Insbesondere besteht die metallische Schutzschicht aus

12,5 bis 14,0 wt% Chrom,

0,5 bis 1,0 wt% Silizium,

0,1 bis 0,5 wt% Aluminium,

15 0,0 bis 0,7 wt% Yttrium und/oder zumindest ein Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

20

In den Figuren ist die Erfindung näher erläutert.

Es zeigen

Figur 1, 2 beispielhafte Anordnungen der Schutzschicht,

25 Figur 3 eine Gasturbine,

Figur 4 eine Brennkammer und

Figur 5 eine Dampfturbine.

30 Figur 1 zeigt eine beispielhafte Anordnung einer metallischen Schutzschicht 7 eines Schichtsystems 1.

Die metallische Schutzschicht 7 ist auf einem Substrat 4 angeordnet und bildet in diesem Fall die äußere Schicht des Schichtsystems 1.

35

In Figur 2 stellt die metallische Schutzschicht 7 eine Zwischenschicht im Schichtsystem 1 dar.

Die metallische Schutzschicht 7 ist ebenfalls auf einem Substrat 4 angeordnet, jedoch ist auf der metallischen Schutzschicht 7 eine weitere, beispielsweise eine keramische Schicht 10 vorhanden.

Die beschriebene Schutzschicht 7 wirkt beispielsweise auch als Haftvermittlerschicht für die Schicht 10 auf dem Substrat 4.

Andere oder weitere metallische und/oder keramische Schichten können vorhanden sein.

Auf diese Schicht 7 kann insbesondere eine Aluminiumoxidschicht aufgebracht oder erzeugt werden.

Die keramische Schicht 10 ist insbesondere eine Wärmedämmschicht auf Zirkonoxidbasis. Dies kann teilweise- oder vollständig stabilisiertes Zirkonoxid sein. Weitere keramische Materialien für die keramische Wärmedämmschicht 10 sind denkbar.

20

Ebenso sind alle Beschichtungsverfahren denkbar, um die metallische Schutzschicht 7 und/oder die keramische Schicht 10 auf das Substrat 4 bzw. auf die metallische Schutzschicht 7 aufzubringen.

Solche Schichtsysteme 1 können, wie oben schon erläutert, für Bauteile in einer Gasturbine 100 (Fig. 3) sowie in einer Dampfturbine 300, 303 (Fig.5) oder Flugzeugturbine verwendet werden.

Die Schichtsysteme 1 können bei neu hergestellten Bauteilen oder auch bei wieder aufgearbeiteten Bauteilen verwendet werden.

Stark beanspruchte Bauteile, insbesondere Turbinenschaufeln 354, 357, 366 (Fig. 5) 120, 130 (Fig. 3) werden in vielen

Fällen, nach dem Einsatz wieder aufgearbeitet, indem die äußeren Schichten 7, 10 sowie weitere Korrosions- oder Oxidationsschichten entfernt werden. Ebenso wird das Bauteil

(Substrat 4) dabei überprüft auf Risse, die gegebenenfalls repariert werden.

Danach kann das Bauteil (Substrat 4) wieder mit einer metallischen Schutzschicht 7 versehen werden, um ein  
5 Schichtsystem 1 zu bilden.

Die Schutzschicht 7 weist bei guter Korrosionsbeständigkeit eine besonders gute Beständigkeit gegen Oxidation auf und zeichnet sich auch durch besonders gute Duktilitätseigen-  
10 schaften aus, so dass sie besonders qualifiziert ist für die Anwendung in einer Dampfturbine insbesondere bei einer weiteren Steigerung der Eintrittstemperatur.

Die Zusammensetzung der Schutzschicht 7 auf Eisenbasis zeigt  
15 besonders gute Eigenschaften, insbesondere kann die Schutzschicht 7 sehr gut auf ferritischen Substraten 4 aufgebracht werden.

Dabei können die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von Substrat 4 und Schutzschicht 7 sehr gut angeglichen werden, d.h. bis zu 10% Unterschied sind möglich, oder gleich sein,  
20 so dass es zu keinem thermisch verursachten Spannungsaufbau zwischen Substrat 4 und Schutzschicht 7 kommt (thermal mismatch), der ein Abplatzen der Schutzschicht 7 verursachen könnte.

25 Gleiche thermische Ausdehnungskoeffizient bedeutet, dass die Unterschiede höchstens so groß sind, dass es bei den Einsatztemperaturen zu keinen thermisch induzierten Spannungen kommt.

Dies ist besonders wichtig, da bei ferritischen Werkstoffen  
30 des Substrats 4 oft keine Wärmebehandlung zur Diffusionsanbindung der Schicht 7 an das Substrat 4 durchgeführt wird, da das ferritische Substrat 4 abschließend vergütet ist und keiner weiteren Wärmebehandlung in der Nähe oder oberhalb der Temperatur der letzten Wärmebehandlung  
35 (Anlassbehandlung) ausgesetzt werden sollte.



Die Schutzschicht 7 eignet sich besonders zum Schutz eines ferritischen Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei Temperaturen bis 800°C, insbesondere bis 650°C.

- 5 Die Schutzschicht 7 haftet größtenteils oder ausschließlich durch Adhäsion auf dem Substrat 4.

Die Dicke der Schutzschicht 7 auf dem Bauteil 1 wird vorzugsweise auf einen Wert zwischen etwa 100 µm und 300 µm  
10 bemessen.

Die Schutzschicht 7 eignet sich auch besonders zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation, während das Bauteil bei einer Materialtemperatur um etwa 950° C, bei  
15 Flugturbinen auch um etwa 1100° C, mit einem Rauchgas beaufschlagt wird.

Die Schutzschicht 7 gemäß der Erfindung ist damit besonders qualifiziert zum Schutz eines Bauteils einer Dampf- 300, 303  
20 (Fig. 5) oder Gasturbine 100 (Fig. 3), insbesondere einer Leitschaufel 130, Laufschaufel 120 oder anderen Komponente (Gehäuseteile), die mit heißem Dampf oder Gas vor oder im Turbinenteil der Dampf- oder Gas-Turbine beaufschlagt wird.

25 Das Substrat 4 kann metallisch oder keramisch sein.

Insbesondere ist das Substrat 4 eine ferritische Basislegierung bei einer Dampfturbine, eine Nickel- oder  
30 kobaltbasierte Superlegierung bei einer Gasturbine oder ein Stahl, insbesondere ein 1%CrMoV Stahl oder ein 10% bis 12% Chromstahl.

35 Weitere vorteilhafte ferritische Substrate 4 des Schichtsystems 1 können bestehen aus:

1% bis 2%Cr-Stahl für Wellen (309, Fig. 4):

wie z.B. 30CrMoNiV5-11 oder 23CrMoNiWV8-8,

1% bis 2%Cr-Stahl für Gehäuse (bspw. 333, Fig. 4):

G17CrMoV5-10 oder G17CrMo9-10

5 10% Cr-Stahl für Wellen(309, Fig. 4):

X12CrMoWVNbN10-1-1

10% Cr-Stahl für Gehäuse (bspw. 333, Fig. 4):

GX12CrMoWVNbN10-1-1 oder GX12CrMoVNBn9-1.

10

Als Substrat 4 kommt weiterhin folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

0,03 bis 0,05% Kohlenstoff

15 18 bis 19% Chrom

12 bis 15% Kobalt

3 bis 6% Molybdän

1 bis 1,5% Wolfram

2 bis 2,5% Aluminium

20 3 bis 5% Titan

wahlweise geringe Anteile von Tantal, Niob, Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel

Solche Werkstoffe sind als Schmiedelegierungen unter den

25 Bezeichnungen Udimet 520 und Udimet 720 bekannt.

Alternativ kommt für das Substrat 4 des Bauteils 1 folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

30

0,1 bis 0,15 % Kohlenstoff

18 bis 22 % Chrom

18 bis 19 % Kobalt

0 bis 2 % Wolfram

35 0 bis 4 % Molybdän

0 bis 1,5 % Tantal

0 bis 1 % Niob

1 bis 3 % Aluminium  
 2 bis 4 % Titan  
 0 bis 0,75 % Hafnium  
 wahlweise geringe Anteile von Bor  
 5 und/oder Zirkon, Rest Nickel.

Zusammensetzungen dieser Art sind als Gusslegierungen unter den Bezeichnungen GTD222, IN939, IN6203 und Udimet 500 bekannt.

10

Eine weitere Alternative für das Substrat 4 des Bauteils 1 ist folgende Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent):

|    |      |     |      |             |
|----|------|-----|------|-------------|
| 15 | 0,07 | bis | 0,1% | Kohlenstoff |
|    | 12   | bis | 16%  | Chrom       |
|    | 8    | bis | 10%  | Kobalt      |
|    | 1,5  | bis | 2%   | Molybdän    |
|    | 2,5  | bis | 4%   | Wolfram     |
| 20 | 1,5  | bis | 5%   | Tantal      |
|    | 0    | bis | 1%   | Niob        |
|    | 3    | bis | 4%   | Aluminium   |
|    | 3,5  | bis | 5%   | Titan       |
|    | 0    | bis | 0,1% | Zirkon      |
| 25 | 0    | bis | 1%   | Hafnium     |

wahlweise ein geringer Anteil von Bor, Rest Nickel.

Zusammensetzungen dieser Art sind als Gusslegierungen PWA1483SX, IN738LC, GTD111, IN792CC und IN792DS bekannt;  
 30 als besonders bevorzugt wird der Werkstoff IN738LC angesehen.

Als weitere Alternative für das Substrat 4 des Bauteils 1  
 35 wird folgende Zusammensetzung angesehen (Angaben in Gewichtsprozent):

|    |            |     |                |
|----|------------|-----|----------------|
|    | etwa 0,25% |     | Kohlenstoff    |
| 24 | bis        | 30% | Chrom          |
| 10 | bis        | 11% | Nickel         |
| 7  | bis        | 8%  | Wolfram        |
| 5  | 0          | bis | 4% Tantal      |
|    | 0          | bis | 0,3% Aluminium |
|    | 0          | bis | 0,3% Titan     |
|    | 0          | bis | 0,6% Zirkon    |

10 wahlweise ein geringer Anteil von Bor, Rest Kobalt.  
Solche Zusammensetzungen sind bekannt als Gusslegierungen unter den Bezeichnungen FSX414, X45, ECY768 und MAR-M-509.

15 Die Figur 3 zeigt beispielhaft eine Gasturbine 100 in einem Längsteilschnitt.  
Die Gasturbine 100 weist im Inneren einen um eine Rotationsachse 102 drehgelagerten Rotor 103 auf, der auch als Turbinenläufer bezeichnet wird. Entlang des Rotors 103 folgen  
20 aufeinander ein Ansauggehäuse 104, ein Verdichter 105, eine beispielsweise torusartige Brennkammer 110, insbesondere Ringbrennkammer 106, mit mehreren coaxial angeordneten Brennern 107, eine Turbine 108 und das Abgasgehäuse 109. Die Ringbrennkammer 106 kommuniziert mit einem beispielsweise  
25 ringförmigen Heißgaskanal 111. Dort bilden beispielsweise vier hintereinander geschaltete Turbinenstufen 112 die Turbine 108. Jede Turbinenstufe 112 ist aus zwei Schaufelringen gebildet. In Strömungsrichtung eines Arbeitsmediums 113 gesehen folgt im Heißgaskanal 111 einer  
30 Leitschaufelreihe 115 eine aus Laufschaufeln 120 gebildete Reihe 125.

Die Leitschaufeln 130 sind dabei am Stator 143 befestigt, wohingegen die Laufschaufeln 120 einer Reihe 125 mittels einer Turbinenscheibe 133 am Rotor 103 angebracht sind. An dem Ro-

tor 103 angekoppelt ist ein Generator oder eine Arbeitsmaschine (nicht dargestellt).

5 Während des Betriebes der Gasturbine 100 wird vom Verdichter 105 durch das Ansauggehäuse 104 Luft 135 angesaugt und verdichtet. Die am turbinenseitigen Ende des Verdichters 105 bereitgestellte verdichtete Luft wird zu den Brennern 107 geführt und dort mit einem Brennmittel vermischt. Das Gemisch wird dann unter Bildung des Arbeitsmediums 113 in der Brennkammer 110 verbrannt. Von dort aus strömt das Arbeitsmedium 10 113 entlang des Heißgaskanals 111 vorbei an den Leitschaufeln 130 und den Laufschaufeln 120. An den Laufschaufeln 120 entspannt sich das Arbeitsmedium 113 impulsübertragend, so dass die Laufschaufeln 120 den Rotor 103 antreiben und dieser die 15 an ihn angekoppelte Arbeitsmaschine.

Die dem heißen Arbeitsmedium 113 ausgesetzten Bauteile unterliegen während des Betriebes der Gasturbine 100 thermischen Belastungen. Die Leitschaufeln 130 und Laufschaufeln 120 der 20 in Strömungsrichtung des Arbeitsmediums 113 gesehen ersten Turbinenstufe 112 werden neben den die Ringbrennkammer 106 auskleidenden Hitzeschildsteinen am meisten thermisch belastet. Um den dort herrschenden Temperaturen standzuhalten, werden diese mittels eines Kühlmittels gekühlt. Ebenso können 25 die Schaufeln 120, 130 oben beschriebene Schutzschichten 7 gegen Korrosion ( $\text{MCrAlX}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ,  $\text{X} = \text{Y}$ , Seltenen Erden) und Wärme (Wärmedämmschicht, beispielsweise  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) aufweisen.

30 Die Leitschaufel 130 weist einen dem Innengehäuse 138 der Turbine 108 zugewandten Leitschaufelfuß (hier nicht dargestellt) und einen dem Leitschaufelfuß gegenüberliegendem Leitschaufelkopf auf. Der Leitschaufelkopf ist dem Rotor 103 zugewandt und an einem Befestigungsring 140 des Stators 143 35 festgelegt.

Die Figur 4 zeigt eine Brennkammer 110 einer Gasturbine 100. Die Brennkammer 110 ist beispielsweise als so genannte Ringbrennkammer ausgestaltet, bei der eine Vielzahl von in Umfangsrichtung um die Turbinenwelle 103 herum angeordneten Brennern 102 in einen gemeinsamen Brennkammerraum münden. Dazu ist die Brennkammer 110 in ihrer Gesamtheit als ringförmige Struktur ausgestaltet, die um die Turbinenwelle 103 herum positioniert ist.

- 10 Zur Erzielung eines vergleichsweise hohen Wirkungsgrades ist die Brennkammer 110 für eine vergleichsweise hohe Temperatur des Arbeitsmediums M von etwa 1000°C bis 1600°C ausgelegt. Um auch bei diesen, für die Materialien ungünstigen Betriebsparametern eine vergleichsweise lange Betriebsdauer zu ermöglichen, ist die Brennkammerwand 153 auf ihrer dem Arbeitsmedium M zugewandten Seite mit einer aus Hitzeschildelementen 155 gebildeten Innenauskleidung versehen. Jedes Hitzeschildelement 155 ist arbeitsmediumsseitig mit einer besonders hitzebeständigen Schutzschicht ausgestattet oder aus hochtemperaturbeständigem Material gefertigt. Aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren der Brennkammer 110 ist zudem für die Hitzeschildelemente 155 bzw. für deren Halteelemente ein Kühlsystem vorgesehen.
- 25 Die Materialien der Brennkammerwand und deren Beschichtungen können ähnlich der Turbinenschaufeln sein.

30 In Figur 5 ist beispielhaft eine Dampfturbine 300, 303 mit einer sich entlang einer Rotationsachse 306 erstreckenden Turbinenwelle 309 dargestellt.

Die Dampfturbine weist eine Hochdruck-Teilturbine 300 und eine Mitteldruck-Teilturbine 303 mit jeweils einem Innengehäuse 312 und einem dieses umschließende Außengehäuse 315 auf. Die Hochdruck-Teilturbine 300 ist beispielsweise in Topfbauart ausgeführt. Die Mitteldruck-Teilturbine 303 ist

zweiflutig ausgeführt. Es ist ebenfalls möglich, daß die Mitteldruck-Teilturbine 303 einflutig ausgeführt ist. Entlang der Rotationsachse 306 ist zwischen der Hochdruck-Teilturbine 300 und der Mitteldruck-Teilturbine 303 ein Lager 318 angeordnet, wobei die Turbinenwelle 309 in dem Lager 318 einen Lagerbereich 321 aufweist. Die Turbinenwelle 309 ist auf einem weiteren Lager 324 neben der Hochdruck-Teilturbine 300 aufgelagert. Im Bereich dieses Lagers 324 weist die Hochdruck-Teilturbine 300 eine Wellendichtung 345 auf. Die Turbinenwelle 309 ist gegenüber dem Außengehäuse 315 der Mitteldruck-Teilturbine 303 durch zwei weitere Wellendichtungen 345 abgedichtet. Zwischen einem Hochdruck-Dampfeinströmbereich 348 und einem Dampfaustrittsbereich 351 weist die Turbinenwelle 309 in der Hochdruck-Teilturbine 300 die Hochdruck-Laufbeschaufelung 354, 357 auf. Diese Hochdruck-Laufbeschaufelung 354, 357 stellt mit den zugehörigen, nicht näher dargestellten Laufschaufeln einen ersten Beschaufelungsbereich 360 dar. Die Mitteldruck-Teilturbine 303 weist einen zentralen Dampfeinströmbereich 333 auf. Dem Dampfeinströmbereich 333 zugeordnet weist die Turbinenwelle 309 eine radialsymmetrische Wellenabschirmung 363, eine Abdeckplatte, einerseits zur Teilung des Dampfstromes in die beiden Fluten der Mitteldruck-Teilturbine 303 sowie zur Verhinderung eines direkten Kontaktes des heißen Dampfes mit der Turbinenwelle 309 auf. Die Turbinenwelle 309 weist in der Mitteldruck-Teilturbine 303 einen zweiten Beschaufelungsbereich 366 mit den Mitteldruck-Laufschaufeln 354, 342 auf. Der durch den zweiten Beschaufelungsbereich 366 strömende heiße Dampf strömt aus der Mitteldruck-Teilturbine 303 aus einem Abströmstutzen 369 zu einer strömungstechnisch nachgeschalteten, nicht dargestellten Niederdruck-Teilturbine.

Die Turbinenwelle 309 ist aus zwei Teilturbinenwellen 309a und 309b zusammengesetzt, die im Bereich des Lagers 318 fest miteinander verbunden sind.

Die Schaufeln 354, 357, 366, Wellen 309, oder andere  
Gehäuseteile 333 können oben beschriebene Schutzschichten 7,  
10 gegen Korrosion ( $\text{MCrAlX}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{X} = \text{Y}$ ,  $\text{Si}$ , Seltenen Erden)  
und Wärme (Wärmedämmschicht, beispielsweise  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ )  
5 aufweisen.



## Patentansprüche

## 1. Metallische Schutzschicht,

5 bestehend aus (in Gewichtsprozent wt%)

11,5 bis 20,0 % Chrom,

0,3 bis 1,5 % Silizium,

0,0 bis 1,0 % Aluminium,

0,0 bis 0,7 wt% Yttrium und/oder zumindest ein Metall aus

10 der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der

Seltenen Erden aufweist,

Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

## 15 2. Metallische Schutzschicht nach Anspruch 1,

bestehend aus (in Gewichtsprozent wt%)

12,5 bis 14,0 % Chrom,

0,5 bis 1,0 % Silizium,

0,1 bis 0,5 % Aluminium,

20 Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

## 3. Schichtsystem,

zumindest bestehend aus einem Substrat (4)

25 und einer metallischen Schutzschicht (7) nach Anspruch 1  
oder 2 auf dem Substrat (4).

## 4. Schichtsystem nach Anspruch 3,

30 dadurch gekennzeichnet, dass

das Substrat (4) metallisch oder keramisch ist.

35

5. Schichtsystem nach Anspruch 3 oder 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass

5 das Substrat (4) eine ferritische Basislegierung, ein  
Stahl oder eine nickel- oder kobaltbasierte Superlegierung  
ist.

10 6. Schichtsystem nach Anspruch 3 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass

die metallische Schutzschicht (7) ferritisch ist.

15 7. Schichtsystem nach Anspruch 3, 5 oder 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass

20 die metallische Schutzschicht (7) und das Substrat (4)  
ferritisch sind.

8. Schichtsystem nach Anspruch 3 oder 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass

25 die Schutzschicht (7) durch Adhäsion auf dem Substrat (4)  
haftet.

30 9. Schichtsystem nach Anspruch 3, 7 oder 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass

das Schichtsystem (1) keine Diffusionsbehandlung erfahren  
hat.

35

10. Schichtsystem nach Anspruch 7, 8 oder 9  
dadurch gekennzeichnet, dass

die thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  der  
Schutzschicht (7),

insbesondere der ferritischen Schutzschicht (7),  
und des Substrats (4),

insbesondere des ferritischen Substrats (4),

gleich, nahezu gleich sind oder bis 10% Unterschied in den  
Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  aufweisen.

11. Schichtsystem nach Anspruch 3 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass

das Substrat (4) eine eisenbasierte Legierung,  
insbesondere ein 1%CrMoV Stahl oder ein 10 bis  
12prozentiger Chromstahl,  
ist.

12. Schichtsystem nach Anspruch 3 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass

das Substrat (4)  
ein 1% bis 2%Cr-Stahl,  
insbesondere 30CrMoNiV5-11 oder 23CrMoNiWV8-8 oder  
G17CrMoV5-10 oder G17CrMo9-10, oder  
ein 10% Cr-Stahl ist,  
insbesondere X12CrMoWVNbN10-1-1 oder GX12CrMoWVNbN10-1-1  
oder GX12CrMoVNbN9-1.

13. Schichtsystem nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass

auf der metallischen Schutzschicht (7) eine keramische  
Schicht (10) vorhanden ist.

14. Schutzsystem nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass

die keramische Schicht (10) eine Wärmedämmschicht ist,  
insbesondere auf Zirkonoxidbasis.

15. Schichtsystem nach Anspruch 3 oder 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass

das Schichtsystem (1) ein Schichtsystem (1) eines Bauteils  
(110, 120, 130) einer Gasturbine (100) oder ein Bauteil  
(333, 354, 357, 366) einer Dampfturbine (300, 303) ist.

16. Schichtsystem nach Anspruch 3 oder 15,  
dadurch gekennzeichnet, dass

dass das Schichtsystem (1) eine Turbinenschaufel (120,  
130, 354, 357, 366) oder  
dass das Schichtsystem (1) ein Gehäuseteil oder ein  
Bereich eines Gehäuses einer Turbine (100, 300, 303) oder  
dass das Schichtsystem (1) eine Auskleidung (155) einer  
Brennkammer (110) ist.

17. Schichtsystem nach Anspruch 3, 15 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass

5 das Schichtsystem (1) auf einem neu hergestellten Bauteil,  
insbesondere für eine Turbinenschaufel (120, 130, 354,  
357, 366), angeordnet ist.

10 18. Schichtsystem nach Anspruch 3, 15 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass

das Schichtsystem (1) auf einem wieder aufgearbeiteten  
Bauteil, insbesondere für eine Turbinenschaufel (120, 130,  
354, 357, 366), vorhanden ist.

15

1 / 4

FIG 1

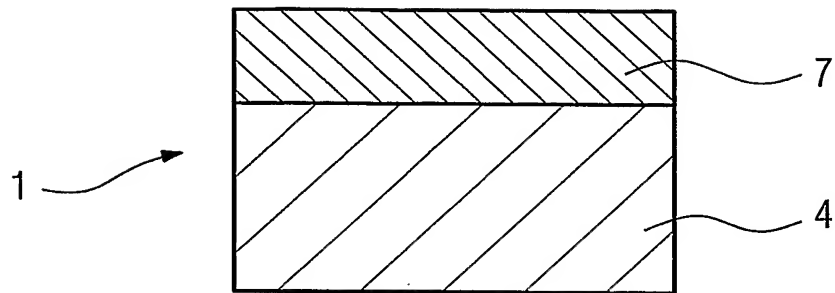
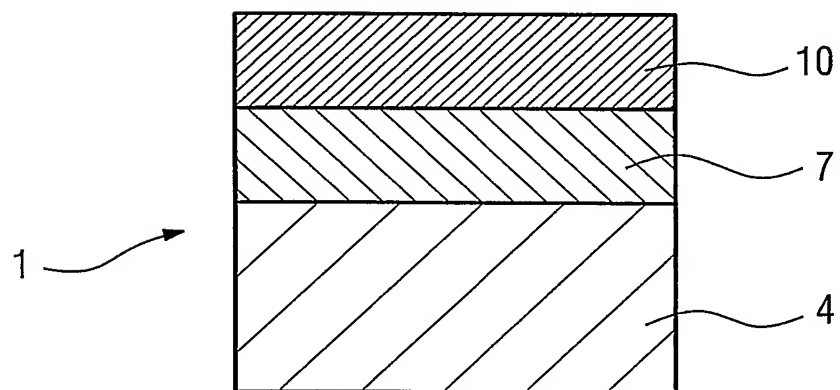
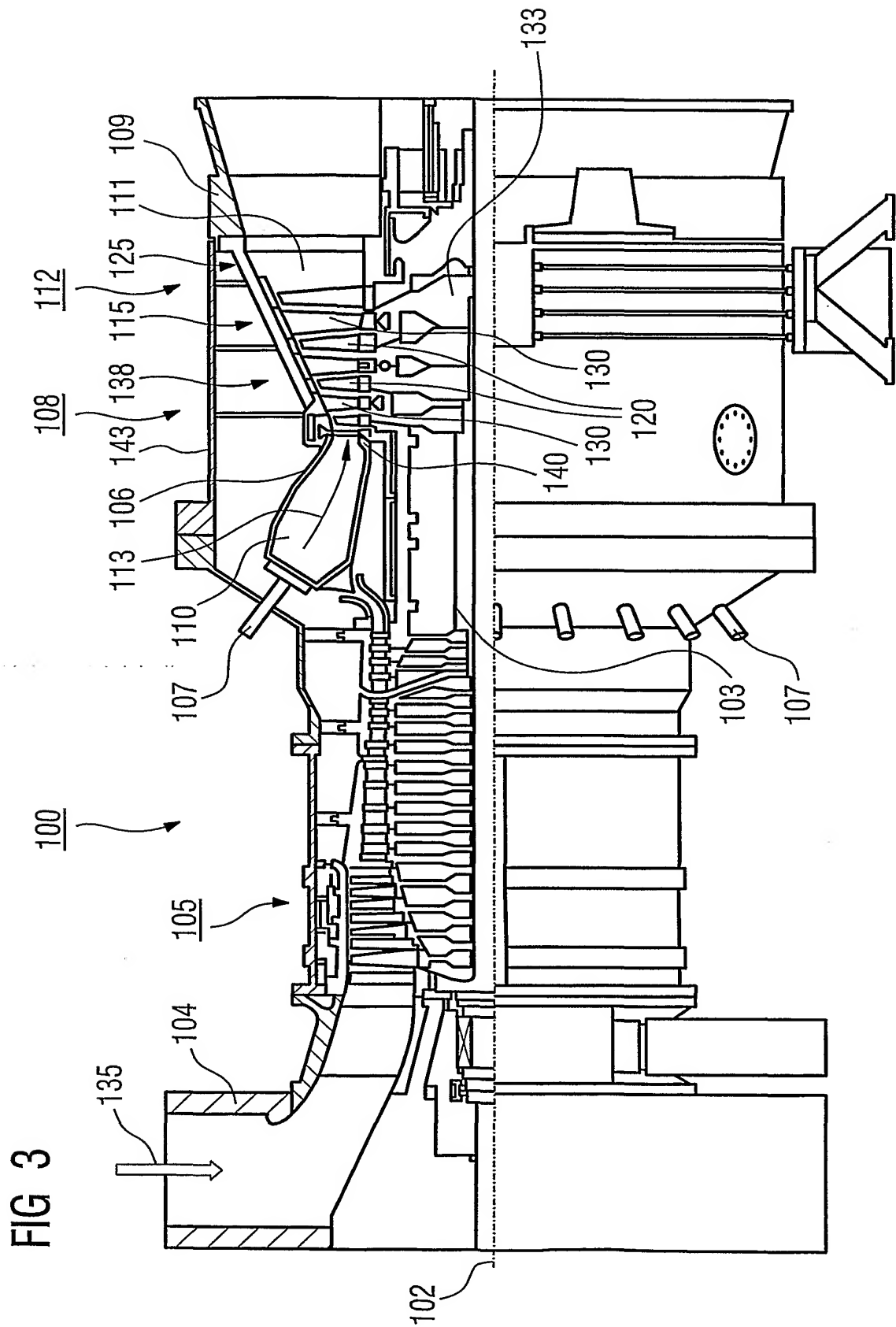


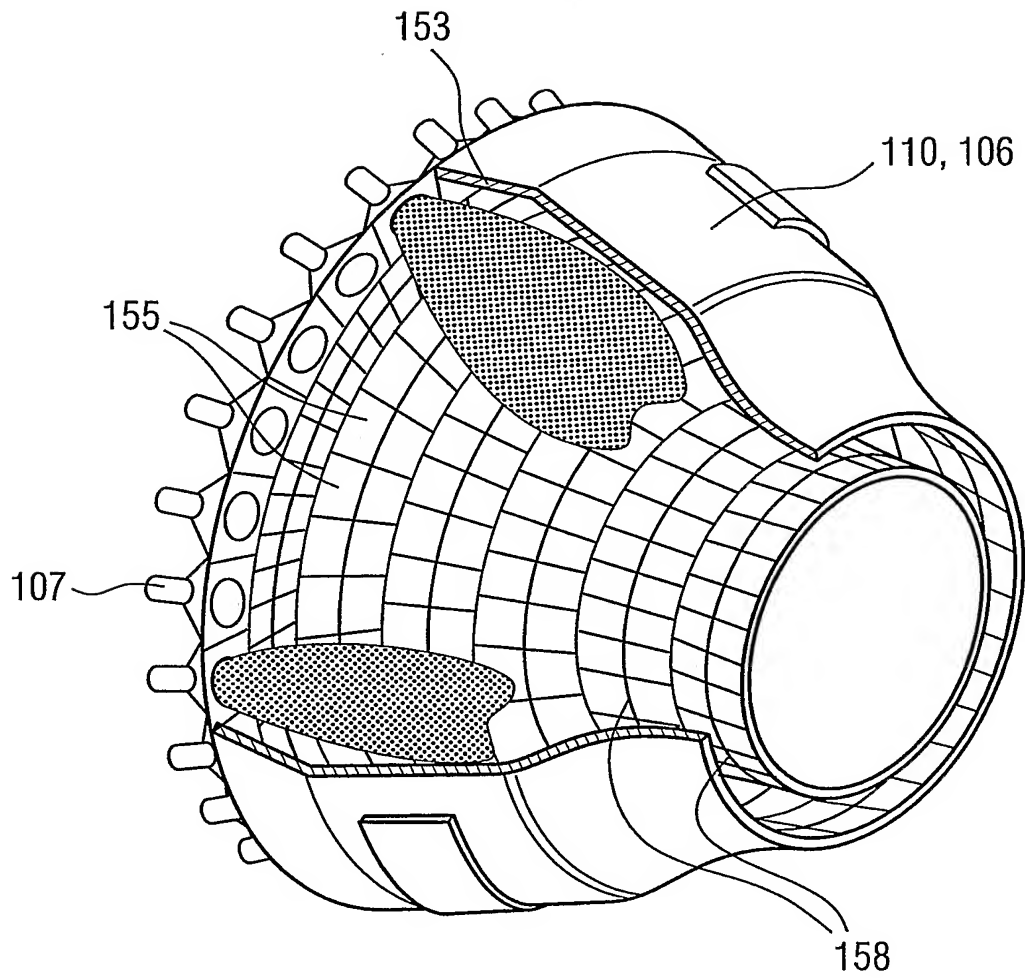
FIG 2





3 / 4

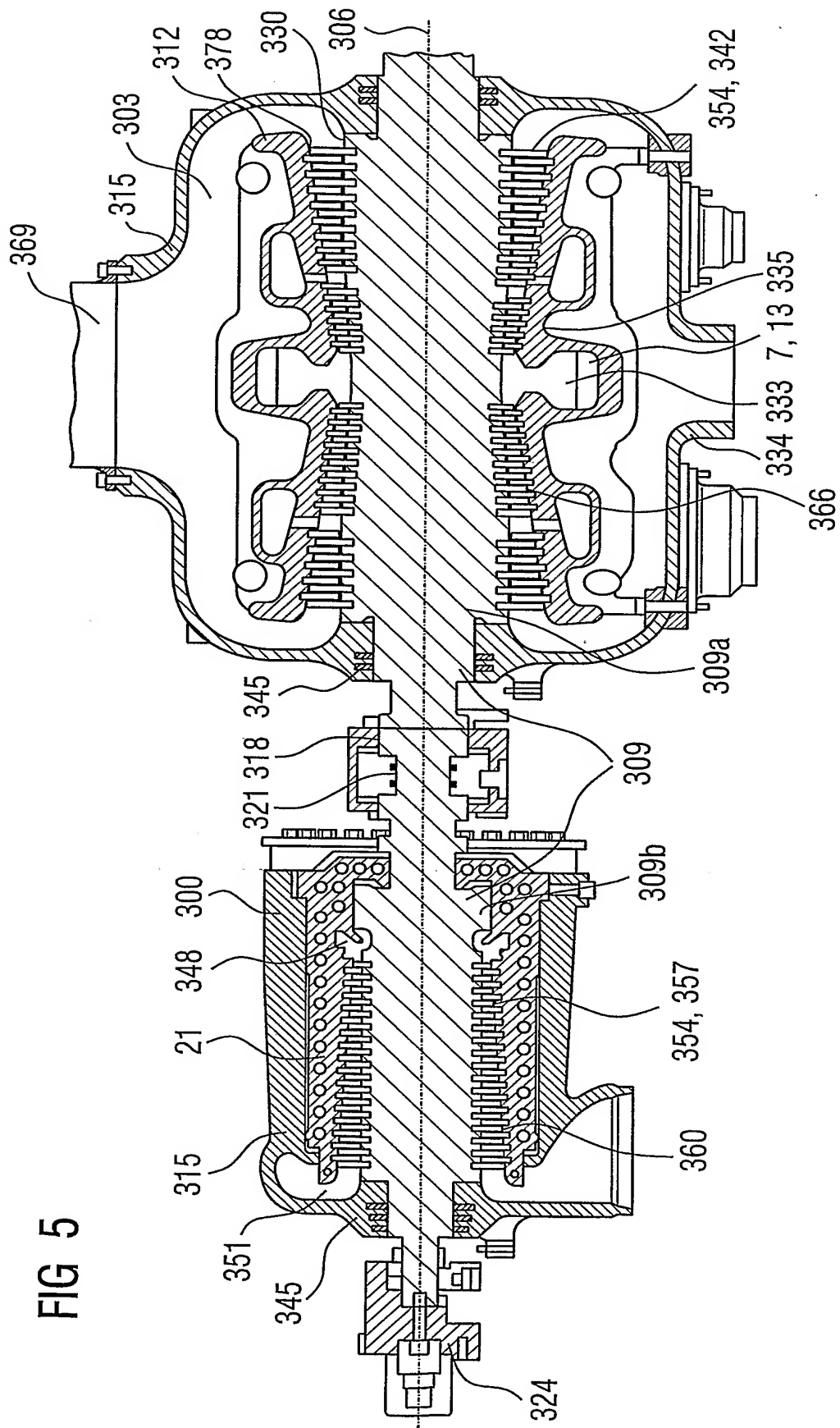
FIG 4





4 / 4

FIG 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C22C38/18 C23C4/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                              | Relevant to claim No. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | JP 49 040239 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC)<br>15 April 1974 (1974-04-15)<br>abstract                                                              | 1-12,<br>15-18        |
| A          | -----<br>A.S. KHANNA: "Introduction to High<br>Temperature Oxidation and Corrosion"<br>2002, ASM INTERNATIONAL, USA,<br>XP002321573<br>page 122 | 1-18                  |
| A          | -----<br>US 4 101 713 A (HIRSCH ET AL)<br>18 July 1978 (1978-07-18)<br>the whole document                                                       | 1-18                  |
| A          | -----<br>US 4 429 019 A (SCHREWELIUS, DECEASED ET<br>AL) 31 January 1984 (1984-01-31)<br>the whole document                                     | 1-18                  |
|            | -----<br>-/-                                                                                                                                    |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

15/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brown, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013661

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                    |                       |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category °                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
| A                                                    | US 4 773 928 A (HOUCK ET AL)<br>27 September 1988 (1988-09-27)<br>the whole document<br>-----      | 1-18                  |
| A                                                    | CH 646 461 A5 (BULTEN-KANTHAL AB)<br>30 November 1984 (1984-11-30)<br>the whole document<br>-----  | 1-18                  |
| A                                                    | US 4 117 179 A (JACKSON ET AL)<br>26 September 1978 (1978-09-26)<br>the whole document<br>-----    | 1-18                  |
| A                                                    | US 5 154 885 A (CZECH ET AL)<br>13 October 1992 (1992-10-13)<br>the whole document<br>-----        | 1-18                  |
| A                                                    | US 4 339 509 A (DARDI ET AL)<br>13 July 1982 (1982-07-13)<br>the whole document<br>-----           | 1-18                  |
| A                                                    | US 4 546 052 A (NICOLL ET AL)<br>8 October 1985 (1985-10-08)<br>the whole document<br>-----        | 1-18                  |
| A                                                    | US 6 060 174 A (SABOL ET AL)<br>9 May 2000 (2000-05-09)<br>the whole document<br>-----             | 1-18                  |
| A                                                    | US 6 346 134 B1 (RUSSO LYSA ET AL)<br>12 February 2002 (2002-02-12)<br>the whole document<br>----- | 1-18                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013661

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Publication<br>date                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------|----|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| JP 49040239                               | A  | 15-04-1974          | JP 842715 C<br>JP 51017137 B                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 15-02-1977<br>31-05-1976                                                                                                                                                                                                                                               |
| US 4101713                                | A  | 18-07-1978          | DE 2801016 A1<br>FR 2377458 A1<br>GB 1591593 A<br>IT 1091969 B<br>JP 1059348 B<br>JP 1584977 C<br>JP 53112234 A<br>JP 1119657 A                                                                                                                                                                                                | 20-07-1978<br>11-08-1978<br>24-06-1981<br>06-07-1985<br>15-12-1989<br>31-10-1990<br>30-09-1978<br>11-05-1989                                                                                                                                                           |
| US 4429019                                | A  | 31-01-1984          | DE 3103129 A1<br>FR 2474533 A1<br>GB 2069009 A ,B<br>JP 56119766 A<br>SE 8000750 A                                                                                                                                                                                                                                             | 24-12-1981<br>31-07-1981<br>19-08-1981<br>19-09-1981<br>31-07-1981                                                                                                                                                                                                     |
| US 4773928                                | A  | 27-09-1988          | NONE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| CH 646461                                 | A5 | 30-11-1984          | NONE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| US 4117179                                | A  | 26-09-1978          | DE 2734529 A1<br>FR 2370106 A1<br>GB 1566179 A<br>IL 52089 A<br>IT 1089030 B<br>JP 1263682 C<br>JP 53057137 A<br>JP 59040904 B                                                                                                                                                                                                 | 18-05-1978<br>02-06-1978<br>30-04-1980<br>30-12-1979<br>10-06-1985<br>16-05-1985<br>24-05-1978<br>03-10-1984                                                                                                                                                           |
| US 5154885                                | A  | 13-10-1992          | DE 3926479 A1<br>DE 59010817 D1<br>EP 0412397 A1<br>JP 3120327 A<br>JP 3305709 B2<br>US 5273712 A<br>US 5268238 A                                                                                                                                                                                                              | 14-02-1991<br>30-04-1998<br>13-02-1991<br>22-05-1991<br>24-07-2002<br>28-12-1993<br>07-12-1993                                                                                                                                                                         |
| US 4339509                                | A  | 13-07-1982          | US 4313760 A<br>CA 1169267 A1<br>DE 3030961 A1<br>FR 2463191 A1<br>GB 2056487 A ,B<br>GB 2056491 A ,B<br>JP 1370702 C<br>JP 56108850 A<br>JP 61036061 B<br>US 4447503 A<br>US 4615864 A<br>CA 1153584 A1<br>DE 3010608 A1<br>FR 2457907 A1<br>JP 55161041 A<br>US 4764225 A<br>CA 1170862 A1<br>DE 3030962 A1<br>FR 2463192 A1 | 02-02-1982<br>19-06-1984<br>12-03-1981<br>20-02-1981<br>18-03-1981<br>18-03-1981<br>25-03-1987<br>28-08-1981<br>16-08-1986<br>08-05-1984<br>07-10-1986<br>13-09-1983<br>11-12-1980<br>26-12-1980<br>15-12-1980<br>16-08-1988<br>17-07-1984<br>12-03-1981<br>20-02-1981 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013661

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                               | Publication<br>date                                                              |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| US 4339509                                | A  |                     | GB 2058835 A , B<br>JP 1403223 C<br>JP 56108851 A<br>JP 62003221 B                                       | 15-04-1981<br>28-09-1987<br>28-08-1981<br>23-01-1987                             |
| US 4546052                                | A  | 08-10-1985          | EP 0134821 A1<br>AT 28335 T<br>DE 3372501 D1<br>JP 1952529 C<br>JP 6076669 B<br>JP 60039173 A            | 27-03-1985<br>15-08-1987<br>20-08-1987<br>28-07-1995<br>28-09-1994<br>28-02-1985 |
| US 6060174                                | A  | 09-05-2000          | DE 60010271 D1<br>EP 1198619 A2<br>JP 2003500536 T<br>WO 0071781 A2                                      | 03-06-2004<br>24-04-2002<br>07-01-2003<br>30-11-2000                             |
| US 6346134                                | B1 | 12-02-2002          | CA 2401970 A1<br>DE 60106220 D1<br>EP 1272301 A1<br>JP 2004501275 T<br>WO 0172455 A1<br>US 2002194956 A1 | 04-10-2001<br>11-11-2004<br>08-01-2003<br>15-01-2004<br>04-10-2001<br>26-12-2002 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013661

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C22C38/18 C23C4/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchielter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                      | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | JP 49 040239 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC)<br>15. April 1974 (1974-04-15)<br>Zusammenfassung                                              | 1-12,<br>15-18     |
| A          | A.S. KHANNA: "Introduction to High<br>Temperature Oxidation and Corrosion"<br>2002, ASM INTERNATIONAL, USA,<br>XP002321573<br>Seite 122 | 1-18               |
| A          | US 4 101 713 A (HIRSCH ET AL)<br>18. Juli 1978 (1978-07-18)<br>das ganze Dokument                                                       | 1-18               |
| A          | US 4 429 019 A (SCHREWELIUS, DECEASED ET<br>AL) 31. Januar 1984 (1984-01-31)<br>das ganze Dokument                                      | 1-18               |
|            | -----<br>-/--<br>-----                                                                                                                  |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brown, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | US 4 773 928 A (HOUCK ET AL)<br>27. September 1988 (1988-09-27)<br>das ganze Dokument<br>-----     | 1-18               |
| A          | CH 646 461 A5 (BULTEN-KANTHAL AB)<br>30. November 1984 (1984-11-30)<br>das ganze Dokument<br>----- | 1-18               |
| A          | US 4 117 179 A (JACKSON ET AL)<br>26. September 1978 (1978-09-26)<br>das ganze Dokument<br>-----   | 1-18               |
| A          | US 5 154 885 A (CZECH ET AL)<br>13. Oktober 1992 (1992-10-13)<br>das ganze Dokument<br>-----       | 1-18               |
| A          | US 4 339 509 A (DARDI ET AL)<br>13. Juli 1982 (1982-07-13)<br>das ganze Dokument<br>-----          | 1-18               |
| A          | US 4 546 052 A (NICOLL ET AL)<br>8. Oktober 1985 (1985-10-08)<br>das ganze Dokument<br>-----       | 1-18               |
| A          | US 6 060 174 A (SABOL ET AL)<br>9. Mai 2000 (2000-05-09)<br>das ganze Dokument<br>-----            | 1-18               |
| A          | US 6 346 134 B1 (RUSSO LYSA ET AL)<br>12. Februar 2002 (2002-02-12)<br>das ganze Dokument<br>----- | 1-18               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013661

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |              | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| JP 49040239                                         | A  | 15-04-1974                    | JP                                | 842715 C     | 15-02-1977                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 51017137 B   | 31-05-1976                    |
| US 4101713                                          | A  | 18-07-1978                    | DE                                | 2801016 A1   | 20-07-1978                    |
|                                                     |    |                               | FR                                | 2377458 A1   | 11-08-1978                    |
|                                                     |    |                               | GB                                | 1591593 A    | 24-06-1981                    |
|                                                     |    |                               | IT                                | 1091969 B    | 06-07-1985                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 1059348 B    | 15-12-1989                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 1584977 C    | 31-10-1990                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 53112234 A   | 30-09-1978                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 1119657 A    | 11-05-1989                    |
| US 4429019                                          | A  | 31-01-1984                    | DE                                | 3103129 A1   | 24-12-1981                    |
|                                                     |    |                               | FR                                | 2474533 A1   | 31-07-1981                    |
|                                                     |    |                               | GB                                | 2069009 A ,B | 19-08-1981                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 56119766 A   | 19-09-1981                    |
|                                                     |    |                               | SE                                | 8000750 A    | 31-07-1981                    |
| US 4773928                                          | A  | 27-09-1988                    | KEINE                             |              |                               |
| CH 646461                                           | A5 | 30-11-1984                    | KEINE                             |              |                               |
| US 4117179                                          | A  | 26-09-1978                    | DE                                | 2734529 A1   | 18-05-1978                    |
|                                                     |    |                               | FR                                | 2370106 A1   | 02-06-1978                    |
|                                                     |    |                               | GB                                | 1566179 A    | 30-04-1980                    |
|                                                     |    |                               | IL                                | 52089 A      | 30-12-1979                    |
|                                                     |    |                               | IT                                | 1089030 B    | 10-06-1985                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 1263682 C    | 16-05-1985                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 53057137 A   | 24-05-1978                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 59040904 B   | 03-10-1984                    |
| US 5154885                                          | A  | 13-10-1992                    | DE                                | 3926479 A1   | 14-02-1991                    |
|                                                     |    |                               | DE                                | 59010817 D1  | 30-04-1998                    |
|                                                     |    |                               | EP                                | 0412397 A1   | 13-02-1991                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 3120327 A    | 22-05-1991                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 3305709 B2   | 24-07-2002                    |
|                                                     |    |                               | US                                | 5273712 A    | 28-12-1993                    |
|                                                     |    |                               | US                                | 5268238 A    | 07-12-1993                    |
| US 4339509                                          | A  | 13-07-1982                    | US                                | 4313760 A    | 02-02-1982                    |
|                                                     |    |                               | CA                                | 1169267 A1   | 19-06-1984                    |
|                                                     |    |                               | DE                                | 3030961 A1   | 12-03-1981                    |
|                                                     |    |                               | FR                                | 2463191 A1   | 20-02-1981                    |
|                                                     |    |                               | GB                                | 2056487 A ,B | 18-03-1981                    |
|                                                     |    |                               | GB                                | 2056491 A ,B | 18-03-1981                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 1370702 C    | 25-03-1987                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 56108850 A   | 28-08-1981                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 61036061 B   | 16-08-1986                    |
|                                                     |    |                               | US                                | 4447503 A    | 08-05-1984                    |
|                                                     |    |                               | US                                | 4615864 A    | 07-10-1986                    |
|                                                     |    |                               | CA                                | 1153584 A1   | 13-09-1983                    |
|                                                     |    |                               | DE                                | 3010608 A1   | 11-12-1980                    |
|                                                     |    |                               | FR                                | 2457907 A1   | 26-12-1980                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 55161041 A   | 15-12-1980                    |
|                                                     |    |                               | US                                | 4764225 A    | 16-08-1988                    |
|                                                     |    |                               | CA                                | 1170862 A1   | 17-07-1984                    |
|                                                     |    |                               | DE                                | 3030962 A1   | 12-03-1981                    |
|                                                     |    |                               | FR                                | 2463192 A1   | 20-02-1981                    |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013661

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung |            | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4339509                                         | A                             |            | GB 2058835 A ,B                   | 15-04-1981                    |
|                                                    |                               |            | JP 1403223 C                      | 28-09-1987                    |
|                                                    |                               |            | JP 56108851 A                     | 28-08-1981                    |
|                                                    |                               |            | JP 62003221 B                     | 23-01-1987                    |
| US 4546052                                         | A                             | 08-10-1985 | EP 0134821 A1                     | 27-03-1985                    |
|                                                    |                               |            | AT 28335 T                        | 15-08-1987                    |
|                                                    |                               |            | DE 3372501 D1                     | 20-08-1987                    |
|                                                    |                               |            | JP 1952529 C                      | 28-07-1995                    |
|                                                    |                               |            | JP 6076669 B                      | 28-09-1994                    |
|                                                    |                               |            | JP 60039173 A                     | 28-02-1985                    |
| US 6060174                                         | A                             | 09-05-2000 | DE 60010271 D1                    | 03-06-2004                    |
|                                                    |                               |            | EP 1198619 A2                     | 24-04-2002                    |
|                                                    |                               |            | JP 2003500536 T                   | 07-01-2003                    |
|                                                    |                               |            | WO 0071781 A2                     | 30-11-2000                    |
| US 6346134                                         | B1                            | 12-02-2002 | CA 2401970 A1                     | 04-10-2001                    |
|                                                    |                               |            | DE 60106220 D1                    | 11-11-2004                    |
|                                                    |                               |            | EP 1272301 A1                     | 08-01-2003                    |
|                                                    |                               |            | JP 2004501275 T                   | 15-01-2004                    |
|                                                    |                               |            | WO 0172455 A1                     | 04-10-2001                    |
|                                                    |                               |            | US 2002194956 A1                  | 26-12-2002                    |